

PCT/JP03/14458

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

13.11.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2003年 9月12日

出 願 番 号
Application Number: 特願2003-321150
[ST. 10/C]: [JP2003-321150]

出 願 人
Applicant(s): 帝人化成株式会社

RECEIVED	
09 JAN 2004	
WIPO	PCT

CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT

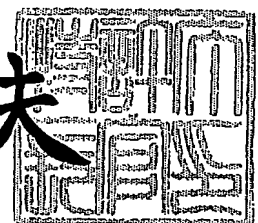
BEST AVAILABLE COPY

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年12月22日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2003-3106049

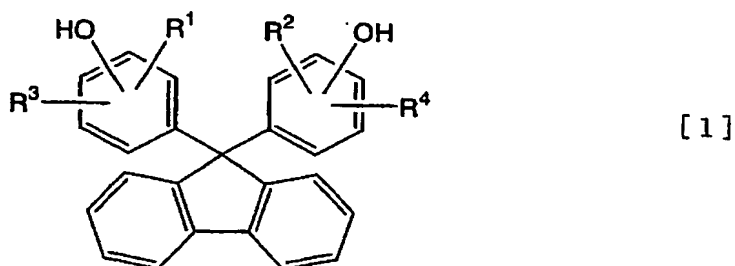
【書類名】 特許願
【整理番号】 P37171
【提出日】 平成15年 9月12日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C08L 69/00
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都千代田区内幸町 1 丁目 2 番 2 号 帝人化成株式会社内
 【氏名】 三宅 利往
【特許出願人】
 【識別番号】 000215888
 【氏名又は名称】 帝人化成株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100099678
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 三原 秀子
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 206048
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0203229

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

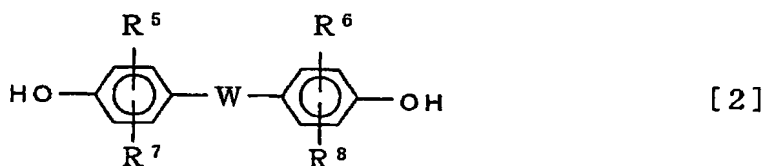
全芳香族ジヒドロキシ成分の 5～95 モル%が下記一般式 [1]、

【化 1】



[式中、 $R^1 \sim R^4$ は夫々独立して水素原子、炭素原子数 1～9 の芳香族基を含んでもよい炭化水素基、またはハロゲン原子である。] で表されるフルオレン系ビスフェノール、95～5 モル%が下記一般式 [2]

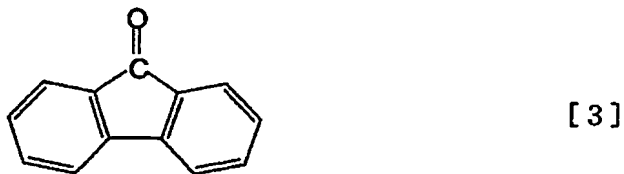
【化 2】



[式中、 $R^5 \sim R^8$ は夫々独立して水素原子、炭素原子数 1～9 の芳香族基を含んでもよい炭化水素基又はハロゲン原子であり、W は単結合、炭素原子数 1～20 の芳香族基を含んでもよい炭化水素基、O、S、SO、SO₂、CO 又は COO 基である。]

で表される芳香族ジヒドロキシ成分からなるポリカーボネート共重合体であり、該ポリカーボネート共重合体に含まれる下記一般式 [3] で表されるフルオレン-9-オンが 30 ppm 以下である事の特徴とするポリカーボネート共重合体。

【化 3】



【請求項 2】

全芳香族ジヒドロキシ成分のうち、15～85 モル%が一般式 [1]、85～15 モル%が一般式 [2] で表される芳香族ジヒドロキシ成分である、請求項 1 記載の芳香族ポリカーボネート共重合体。

【請求項 3】

一般式 [1] が 9, 9-ビス (4-ヒドロキシフェニル) フルオレン、9, 9-ビス (4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル) フルオレンである請求項 1 記載の芳香族ポリカーボネート共重合体。

【請求項 4】

一般式 [2] で表される化合物が、2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス (4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル) プロパン、 α, α' -ビス (4-ヒドロキシフェニル) -m-ジイソプロピルベンゼン、1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) シクロヘキサンからなる群から選ばれた少なくとも 1 種である請求項 1 記載の芳香族ポリカーボネート共重合体。

【請求項 5】

請求項 1 ～ 4 記載の芳香族ポリカーボネート樹脂からなる成形品。

【請求項 6】

成形品がピックアップレンズ、カメラレンズ、マイクロアレーレンズ、プロジェクターレンズ及びフレネルレンズなどのレンズ、プリズム及び光ファイバーなどの光路変換部品、リフローハンダ付け部品、光ディスク、プラスチックミラー、ランプリフレクター、各種筐体、トレイ又は容器である請求項 5 記載の成形品。

【請求項 7】

請求項 1 ～ 4 記載の芳香族ポリカーボネート樹脂からなるフィルム又はシート。

【請求項 8】

フィルム又はシートが位相差フィルム、プラセル基板、光ディスクの保護フィルム、導光板又は拡散板である請求項 7 記載のフィルム又はシート。

【請求項 9】

芳香族ジヒドロキシ成分にカーボネート前駆物質を反応させる芳香族ポリカーボネートの製法において、芳香族ジヒドロキシ成分を酸結合剤および溶媒に完全溶解させてから、カーボネート前駆物質との反応開始までの時間が 2 時間以内である事の特徴とする請求項 1 記載の芳香族ポリカーボネート共重合体の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】芳香族ポリカーボネート共重合体

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリカーボネート共重合体に関する。さらに詳しくは照明カバーおよびグローブ、光学レンズ、LED用レンズ、光導波路、液晶表示素子用位相差フィルム、耐熱性の要求されるプラセル基板等のフィルム、シート等の用途に適した耐光性の改善された芳香族ポリカーボネート共重合体に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、ビスフェノールAにカーボネート前駆物質を反応させて得られるポリカーボネート樹脂は透明性、耐熱性、機械的特性、寸法安定性が優れているがゆえにエンジニアリングプラスチックとして多くの分野に広く使用されている。特に透明性に優れることから光学材料としての用途も多く、近年耐熱性を要求される照明カバーやグローブ、電子部品材料やLED用レンズ、プリズム、ハードディスクキャリア、液晶ディスプレイの液晶基板用フィルムや位相差フィルム用途など耐熱性の要求される用途にも検討されている。これらの場合、通常のビスフェノールAからのポリカーボネート樹脂では、例えば液晶ディスプレイに用いるフィルムの場合配向膜形成プロセスや電極形成プロセス等で180℃以上の高温処理を要し、その耐熱性が不足するという問題がある。また、照明カバーやグローブに用いる場合も、近年照明の発光輝度の上昇による発熱量の増大もあり、従来のポリカーボネート樹脂では耐熱性に問題があった。

【0003】

ポリカーボネート樹脂の耐熱性を向上するためには、一般的に嵩高い動きにくい構造を有するビスフェノール類を用いる方法があり、種々のポリカーボネートが提案されている。中でも特定のフルオレン構造を有するポリカーボネート樹脂が提案されている。(例えば特許文献1、2、3、4参照)しかしながら、これらフルオレン構造を有するポリカーボネート樹脂は耐熱性に優れるものの、初期色相が従来品に比べ黄色味が強いために、成形品、外装部品などとして用いる場合に外観が悪いという問題があった。

【0004】

【特許文献1】特開平6-25401号公報

【特許文献2】特開平7-52271号公報

【特許文献3】特開平11-174424号公報

【特許文献4】特開平11-306823号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明の目的は、通常のビスフェノールAからなる芳香族ポリカーボネートと比較してより良好な耐熱性および複屈折を有するフルオレン構造を有するポリカーボネート樹脂の初期色相を改善することにある。本発明者はこの目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、特定の不純物すなわちフルオレン-9-オンが色相に多大な影響を与えることに着目し、かかる不純物を低減した該芳香族ポリカーボネート共重合体が上記目的を達成することを見出し、本発明に到達した。

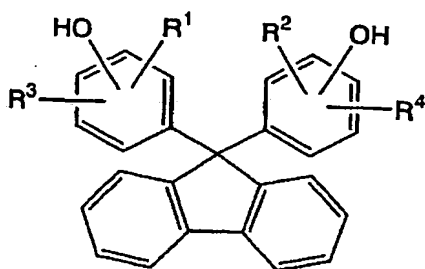
【課題を解決するための手段】

【0006】

すなわち、本発明によれば、全芳香族ジヒドロキシ成分の5～95モル%が下記一般式[1]、

【0007】

【化1】



[1]

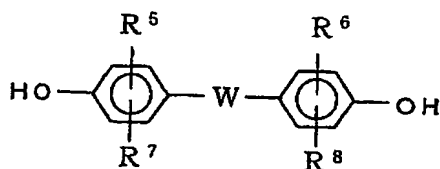
【0008】

[式中、 $R^1 \sim R^4$ は夫々独立して水素原子、炭素原子数1～9の芳香族基を含んでもよい炭化水素基、またはハロゲン原子である。]

95～5モル%が下記一般式 [2]

【0009】

【化2】



[2]

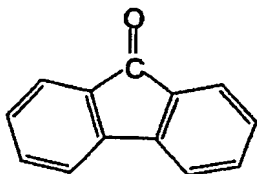
【0010】

[式中、 $R^5 \sim R^8$ は夫々独立して水素原子、炭素原子数1～9の芳香族基を含んでもよい炭化水素基又はハロゲン原子であり、Wは単結合、炭素原子数1～20の芳香族基を含んでもよい炭化水素基、O、S、SO、SO₂、CO又はCOO基である。]

で表される芳香族ジヒドロキシ成分からなるポリカーボネート共重合体であり、該ポリカーボネート共重合体に含まれる下記式 [3] で表されるフルオレン-9-オンが30ppm以下である事を特徴とするポリカーボネート共重合体が提供される。

【0011】

【化3】



[3]

【0012】

本発明の芳香族ポリカーボネート共重合体は、それを構成する芳香族ジヒドロキシ成分として、上記一般式 [1] で表されるフルオレン構造を有するビスフェノール化合物が全芳香族ジヒドロキシ成分の5～95モル%、好ましくは15～85モル%、さらに好ましくは30～85モル%である。5モル%未満の場合、本発明の目的である耐熱用材料として不満足な性質となり好ましくない。

【0013】

本発明の芳香族ポリカーボネート共重合体において用いられる上記一般式 [2] で示される他のジヒドロキシ成分としては、通常芳香族ポリカーボネートのジヒドロキシ成分として使用されているものであればよく、例えばヒドロキノン、レゾルシノール、4,4'-ビスフェノール、1,1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン(ビスフェノールE)、2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノールA)、2,2'-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン(ビスフェノールC)、2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、1,1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1

ーフェニルエタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン(ビスフェノールZ)、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン、4, 4'- (p-フェニレンジイソプロピリデン)ジフェノール、 α , α' -ビス(4-ヒドロキシフェニル)-m-ジイソプロピルペンゼン(ビスフェノールM)、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-4-イソプロピルシクロヘキサンなどが挙げられ、なかでもビスフェノールA、ビスフェノールZ、ビスフェノールC、ビスフェノールE、ビスフェノールMが好ましく、特にビスフェノールAが好ましい。

【0014】

芳香族ポリカーボネート共重合体はそのポリマーを塩化メチレンに溶解した溶液での20℃における極限粘度が0.35~1.0であり、0.50~0.80が好ましく、0.55~0.80がより好ましい。極限粘度が0.35未満では成形品、殊にフィルムの強度が弱くなり、1.0を越えると熔融粘度および溶液粘度が高くなり、取り扱いが困難になるので好ましくない。

【0015】

本発明の芳香族ポリカーボネート共重合体は、フルオレン-9-オンの含有量が30ppm以下であり、15ppm以下が好ましく、5ppm以下がより好ましい。フルオレン-9-オンの含有量が30ppmを越えると、目的とする優れた色相を有するb値の極めて小さい芳香族ポリカーボネート共重合体は得られず好ましくない。またフルオレン-9-オンは該芳香族ポリカーボネート共重合体を溶液状態もしくは熔融状態とした場合に色相悪化を誘発させる働きを持っており、このことから、該フルオレン-9-オンの含有量は30ppmを超えない事が好ましい。

【0016】

本発明の芳香族ポリカーボネート共重合体は、通常芳香族ポリカーボネート樹脂を製造するそれ自体公知の反応手段、例えば芳香族ジヒドロキシ成分にホスゲンや炭酸ジエステルなどのカーボネート前駆物質を反応させる方法により製造される。ただし、本発明の芳香族ポリカーボネート共重合体を得るためには下記に記載するように、芳香族ジヒドロキシ化合物を酸結合剤および溶媒に完全溶解させてからカーボネート前駆物質との反応開始までの時間を限定する必要がある。次にこれらの製造方法について基本的な手段を簡単に説明する。

【0017】

カーボネート前駆物質として、例えばホスゲンを使用する反応では、通常酸結合剤および溶媒の存在下に反応を行う。酸結合剤としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属水酸化物またはピリジンなどのアミン化合物が用いられる。溶媒としては、例えば塩化メチレン、クロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素が用いられる。また反応促進のために例えば第三級アミンまたは第四級アンモニウム塩などの触媒を用いることもできる。その際、反応温度は通常0~40℃であり、反応時間は数分~5時間である。

【0018】

該反応において、芳香族ジヒドロキシ化合物を酸結合剤および溶媒に完全溶解させてから、カーボネート前駆物質との反応開始までの時間は2時間以内である事が必要であり、1時間以内である事がより好ましい。反応開始までの時間が2時間を超えると、フルオレン構造を有する芳香族ジヒドロキシ化合物は一部分解し、その結果フルオレン-9-オンが生成してしまうために本発明の芳香族ポリカーボネート重合体は得られない。なお、本発明に用いられる上記式[1]で表されるフルオレン構造を有するビスフェノール化合物が30ppm以上であると、上記対策を実施しても作成した芳香族ポリカーボネート共重合体の含有量は30ppm以下にならない。

【0019】

本発明の芳香族ポリカーボネート共重合体は、その重合反応において、末端停止剤とし

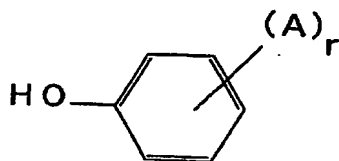
て通常使用される単官能フェノール類を使用することができる。殊にカーボネート前駆物質としてホスゲンを使用する反応の場合、単官能フェノール類は末端停止剤として分子量調節のために一般的に使用され、また得られた芳香族ポリカーボネート共重合体は、末端が単官能フェノール類に基づく基によって封鎖されているので、そうでないものと比べて熱安定性に優れている。

【0020】

かかる単官能フェノール類としては、芳香族ポリカーボネート樹脂の末端停止剤として使用されるものであればよく、一般にはフェノール或いは低級アルキル置換フェノールであって、下記一般式で表される単官能フェノール類を示すことができる。

【0021】

【化4】



[式中、Aは水素原子、炭素数1～9の直鎖または分岐のアルキル基あるいはアリールアルキル基であり、rは1～5、好ましくは1～3の整数である。]

【0022】

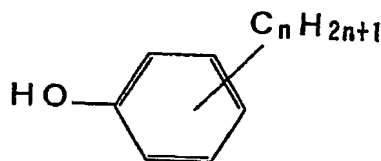
前記単官能フェノール類の具体例としては、例えばフェノール、p-tert-ブチルフェノール、p-クミルフェノールおよびイソオクチルフェノールが挙げられる。

【0023】

また、他の単官能フェノール類としては、長鎖のアルキル基或いは脂肪族エステル基を置換基として有するフェノール類または安息香酸クロライド類、もしくは長鎖のアルキルカルボン酸クロライド類を使用することができ、これらを用いて芳香族ポリカーボネート共重合体の末端を封鎖すると、これらは末端停止剤または分子量調節剤として機能するのみならず、樹脂の熔融流動性が改良され、成形加工が容易となるばかりでなく、物性も改良される。特に樹脂の吸水率を低くする効果があり、好ましく使用される。これらは下記一般式 [I-a] ～ [I-h] で表される。

【0024】

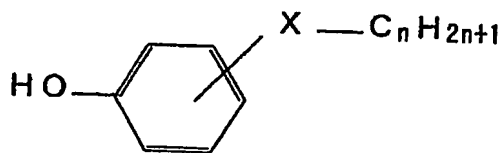
【化5】



[I-a]

【0025】

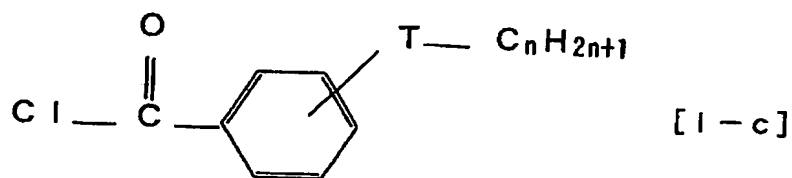
【化6】



[I-b]

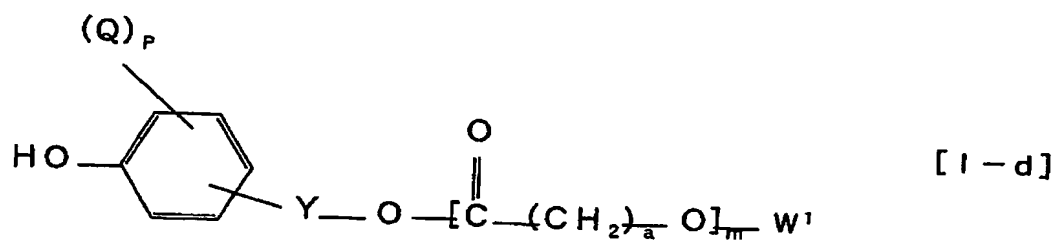
【0026】

【化7】



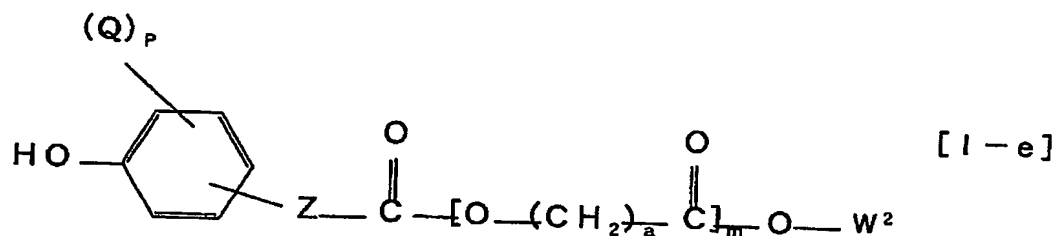
【0027】

【化8】



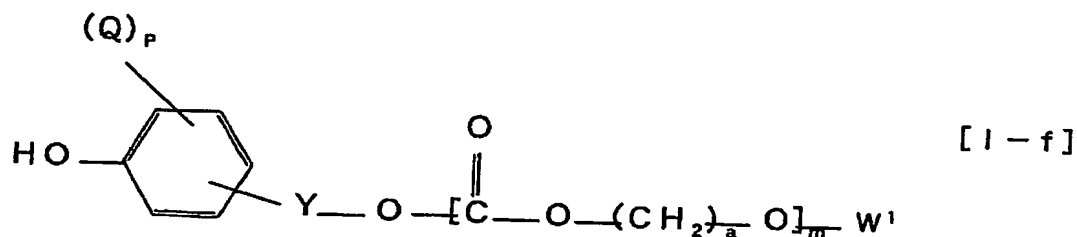
【0028】

【化9】



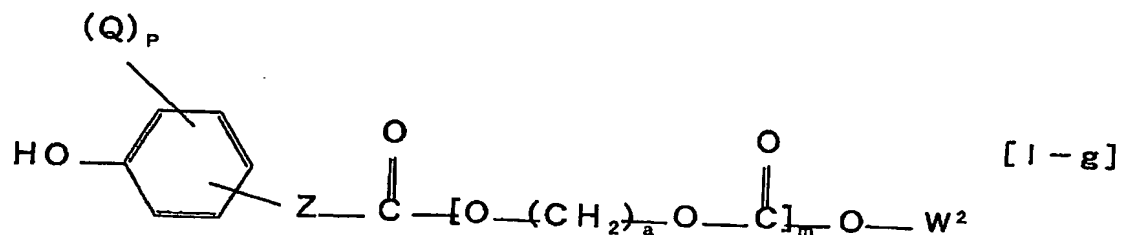
【0029】

【化10】



【0030】

【化11】



【0031】

【化12】



【0032】

〔前記一般式〔I-a〕～〔I-h〕中、Xは $-\text{R}-\text{O}-$ 、 $-\text{R}-\text{CO}-\text{O}-$ または $-\text{R}-\text{O}-\text{CO}-$ である、ここでRは単結合または炭素数1～10、好ましくは1～5の二価の脂肪族炭化水素基を示し、Tは単結合または上記Xと同様の結合を示し、nは10～50の整数を示す。

Qはハロゲン原子または炭素数1～10、好ましくは1～5の一価の脂肪族炭化水素基を示し、pは0～4の整数を示し、Yは炭素数1～10、好ましくは1～5の二価の脂肪族炭化水素基を示し、 W^1 は水素原子、 $-\text{CO}-\text{R}^{17}$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-\text{R}^{18}$ または R^{19} である、ここで R^{17} 、 R^{18} および R^{19} は、それぞれ炭素数1～10、好ましくは1～5の一価の脂肪族炭化水素基、炭素数4～8、好ましくは5～6の一価の脂環族炭化水素基または炭素数6～15、好ましくは6～12の一価の芳香族炭化水素基を示す。

aは4～20、好ましくは5～10の整数を示し、mは1～100、好ましくは3～60、特に好ましくは4～50の整数を示し、Zは単結合または炭素数1～10、好ましくは1～5の二価の脂肪族炭化水素基を示し、 W^2 は水素原子、炭素数1～10、好ましくは1～5の一価の脂肪族炭化水素基、炭素数4～8、好ましくは5～6の一価の脂環族炭化水素基または炭素数6～15、好ましくは6～12の一価の芳香族炭化水素基を示す。
]

【0033】

これらのうち好ましいのは、〔I-a〕および〔I-b〕の置換フェノール類である。この〔I-a〕の置換フェノール類としては、nが10～30、特に10～26のものが好ましく、その具体例としては、例えばデシルフェノール、ドデシルフェノール、テトラデシルフェノール、ヘキサデシルフェノール、オクタデシルフェノール、エイコシルフェノール、ドコシルフェノールおよびトリアコンチルフェノールなどを挙げることができる。

【0034】

また、〔I-b〕の置換フェノール類としてはXが $-\text{R}-\text{CO}-\text{O}-$ であり、Rが単結合である化合物が適当であり、nが10～30、特に10～26のものが好適であって、その具体例としては、例えばヒドロキシ安息香酸デシル、ヒドロキシ安息香酸ドデシル、ヒドロキシ安息香酸テトラデシル、ヒドロキシ安息香酸ヘキサデシル、ヒドロキシ安息香酸エイコシル、ヒドロキシ安息香酸ドコシルおよびヒドロキシ安息香酸トリアコンチルが挙げられる。

【0035】

前記一般式〔I-a〕～〔I-g〕で示される置換フェノール類または置換安息香酸クロライドにおいて置換基の位置は、p位またはo位が一般的に好ましく、その両者の混合物が好ましい。

【0036】

前記単官能フェノール類は、得られた芳香族ポリカーボネート共重合体の全末端に対して少なくとも5モル%、好ましくは少なくとも10モル%末端に導入されることが望ましく、また単官能フェノール類は単独でもしくは2種以上混合して使用してもよい。

【0037】

また、本発明の芳香族ポリカーボネート樹脂において、前記式〔1〕で表されるフルオレン構造を有するビスフェノール化合物が、全芳香族ヒドロキシ成分の60モル%以上である場合は、樹脂の流動性が低下することがあり、そのため前記一般式〔I-a〕～〔I

—g] で示される置換フェノール類または置換安息香酸クロライド類を末端停止剤として使用することが好ましい。

【0038】

本発明の芳香族ポリカーボネート共重合体は、本発明の趣旨を損なわない範囲で、芳香族ジカルボン酸、例えばテレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸あるいはその誘導体を共重合したポリエステルカーボネートであってもよい。また少量の3官能化合物を共重合した分岐ポリカーボネートであってもよい。

【0039】

本発明の芳香族ポリカーボネート共重合体は、そのガラス転移温度が160℃以上が好ましく、180℃以上がより好ましく、200℃以上がさらに好ましい。

【0040】

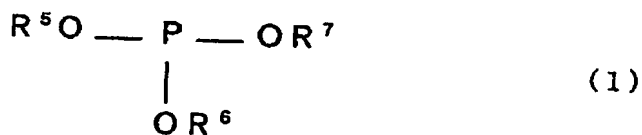
本発明において、前記芳香族ポリカーボネート共重合体に必要に応じて、リン酸、亜リン酸、ホスホン酸、亜ホスホン酸およびこれらのエステルよりなる群から選択された少なくとも1種のリン化合物を配合することができる。かかるリン化合物の配合量は、該芳香族ポリカーボネート共重合体に対して0.0001～0.05重量%が好ましく、0.0005～0.02重量%がより好ましく、0.001～0.01重量%が特に好ましい。このリン化合物を配合することにより、かかる芳香族ポリカーボネート共重合体の熱安定性が向上し、成形時における分子量の低下や色相の悪化が防止される。

【0041】

かかるリン化合物としては、リン酸、亜リン酸、ホスホン酸、亜ホスホン酸およびこれらのエステルよりなる群から選択される少なくとも1種のリン化合物であり、好ましくは下記一般式

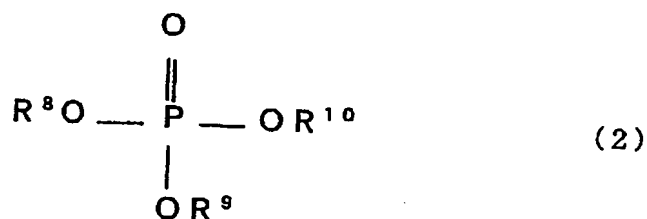
【0042】

【化13】



【0043】

【化14】



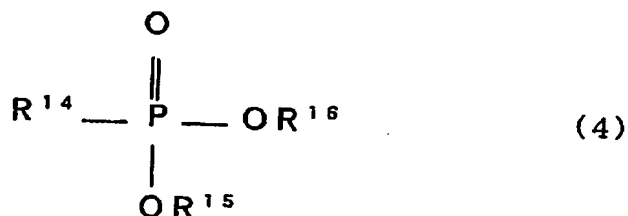
【0044】

【化15】



【0045】

【化16】



【0046】

〔式中、 $\text{R}^5 \sim \text{R}^{16}$ は、それぞれ独立して、水素原子、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、tert-ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ドデシル、ヘキサデシル、オクタデシルなどの炭素数1～20のアルキル基、フェニル、トリル、ナフチルなどの炭素数6～15のアリール基またはベンジル、フェネチルなどの炭素数7～18のアラルキル基を表し、また1つの化合物中に2つのアルキル基が存在する場合は、その2つのアルキル基は互いに結合して環を形成していてもよい。〕

よりなる群から選択された少なくとも1種のリン化合物である。

【0047】

上記(1)式で示されるリン化合物としては、例えばトリフェニルホスファイト、トリスノニルフェニルホスファイト、トリス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、トリデシルホスファイト、トリオクチルホスファイト、トリオクタデシルホスファイト、ジデシルモノフェニルホスファイト、ジオクチルモノフェニルホスファイト、ジイソプロピルモノフェニルホスファイト、モノブチルジフェニルホスファイト、モノデシルジフェニルホスファイト、モノオクチルジフェニルホスファイト、ビス(2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、2, 2-メチレンビス(4, 6-ジ-tert-ブチルフェニル)オクチルホスファイト、ビス(ノニルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ジステアрилペンタエリスリトールジホスファイトなどが挙げられる。

【0048】

上記(2)式で示されるリン化合物としては、例えばトリブチルホスフェート、トリメチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリエチルホスフェート、ジフェニルモノオルソキセニルホスフェート、ジブチルホスフェート、ジオクチルホスフェート、ジイソプロピルホスフェートなどが挙げられ、上記(3)式で示されるリン化合物としては、テトラキス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)-4, 4-ジフェニレンホスホナイトなどが挙げられ、また上記(4)式で示される化合物としては、ベンゼンホスホン酸ジエチル、ベンゼンホスホン酸ジプロピルなどが挙げられる。

【0049】

これらのリン化合物のなかで、トリスノニルフェニルホスファイト、トリス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、テトラキス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)-4, 4-ジフェニレンホスホナイトが好ましく使用される。

【0050】

本発明のポリカーボネート共重合体には、酸化防止の目的で通常知られた酸化防止剤を添加することができる。その例としてはフェノール系酸化防止剤を示すことができ、具体的には例えばトリエチレングリコールビス[3-(3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、1, 6-ヘキサンジオールビス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、ペンタエリスリトール-テトラキス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、オクタデシル-3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-

ヒドロキシフェニル) プロピオネート、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) ベンゼン、N, N-ヘキサメチレンビス (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホネートジエチルエースト、3, 9-ビス {1, 1-ジメチル-2-[β -(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) プロピオニルオキシ] エチル} -2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ (5, 5) ウンデカン等が挙げられる。これら酸化防止剤の好ましい添加量の範囲はポリカーボネート共重合体に対して0.0001~0.05重量%である。

【0051】

さらに本発明の芳香族ポリカーボネート共重合体には、必要に応じて一価または多価アルコールの高級脂肪酸エステルを加えることもできる。

【0052】

かかる高級脂肪酸エステルとしては、炭素原子数1~20の一価または多価アルコールと炭素原子数10~30の飽和脂肪酸との部分エステルまたは全エステルであるのが好ましい。また、かかる一価または多価アルコールと飽和脂肪酸との部分エステルまたは全エステルとしては、ステアリン酸モノグリセリド、ステアリン酸モノソルビテート、ベヘニ酸モノグリセリド、ペンタエリスリトールモノステアレート、ペンタエリスリトールテトラステアレート、プロピレングリコールモノステアレート、ステアリルステアレート、パルミチルパルミテート、ブチルステアレート、メチルラウレート、イソプロピルパルミテート、2-エチルヘキシルステアレートなどが挙げられ、なかでもステアリン酸モノグリセリド、ペンタエリスリトールテトラステアレートが好ましく用いられる。

【0053】

かかるアルコールと高級脂肪酸とのエステルの配合量は、該芳香族ポリカーボネート共重合体に対して0.01~2重量%が好ましく、0.015~0.5重量%がより好ましく、0.02~0.2重量%がさらに好ましい。配合量がこの範囲内であれば離型性に優れ、また離型剤がマイグレートし金属表面に付着することもなく好ましい。

【0054】

本発明の芳香族ポリカーボネート共重合体には、さらに光安定剤、着色剤、帯電防止剤、滑剤、充填剤などの添加剤や他のポリカーボネート樹脂、他の熱可塑性樹脂を本発明の目的を損なわない範囲で少割合添加することもできる。

【0055】

本発明の芳香族ポリカーボネート共重合体からフィルムを製造する方法としては、例えば溶剤キャスト法、溶融押出し法、カレンダー法等が挙げられるが、厚みの均一性に優れ、ゲル、ブツ、フィッシュアイ、スクラッチ等の光学欠点の生じない方法が好ましい。

【0056】

本発明の芳香族ポリカーボネート共重合体から得られたフィルムは、色相に優れ、その200 μ m厚のフィルムのb値は1.5以下が好ましく、1.0以下がより好ましい。また、本発明の芳香族ポリカーボネート共重合体は、透明性が良好で、その200 μ m厚みのフィルムの全光線透過率は89%以上が好ましく、90%以上がより好ましい。かかる芳香族ポリカーボネート共重合体は色相、透明性が極めて良好で、液晶基板用フィルム (プラセル基板) または位相差フィルム等の液晶ディスプレイ用フィルムとして用いた場合に、表示物をより明瞭に表示することができる利点がある。

【0057】

本発明の芳香族ポリカーボネート共重合体は、色相、透明性に優れ、耐熱性、フィルム強度、延伸フィルム特性も良好であり、例えば塩化メチレン、ジオキソラン、トルエン、ジオキサン等の有機溶媒に溶解し、キャストフィルムを成形して、このフィルムの両面にガスバリア膜、耐溶剤膜を付けたリ、透明導電膜や偏光板と共に液晶基板用フィルム (プラセル基板) または位相差フィルム等の液晶ディスプレイ用フィルムとして好適に用いられ、具体的には、ポケベル、携帯電話、ハンディターミナル、種々の表示素子

等に有利に使用することができる。

【0058】

かかる方法により製造された成形品は耐熱性を要求される各種用途、例えば、グレージング用途、自動車ランプレンズ、ランプカバー、光学レンズ、プリズム、OHPシート、銘板、表示灯、光導波路等に用いられる。またかかる方法により製造されたフィルムはフラットパネルディスプレイ基板用途としてプラセル基板や位相差フィルムとして好適に用いられる。

【発明の効果】

【0059】

本発明のポリカーボネート共重合体は、色相が良好で、透明性、耐熱性に優れており、プラセル基板、位相差フィルム等の液晶ディスプレイ用フィルム材料、レンズ材料または光学記録用基板材料として好適に用いられる。

【実施例】

【0060】

以下に実施例を挙げて本発明をさらに説明する。なお実施例中の部は重量部であり、%は重量%である。なお、評価は下記の方法によった。

(1) ポリマー中のフルオレン-9-オン含有量：試料50mgを5mlのクロロホルム溶媒に溶解し、東ソー(株)TSK-GEL G2000H及びG3000Hカラムを用いて、クロロホルム溶媒にて波長254nmでGPC分析して求めた。具体的には、資料中に予めフルオレン-9-オンを定量加えたものについてGPC測定を行い、ピーク面積割合と含有量について相関式を作成し、これを検量線と定めた。なお該相関式は下記式で表される。

フルオレン-9-オン含有量(ppm) = ピーク面積割合(%) × 302.7

(2) モノマー中のフルオレン-9-オン含有量：試料10mgを10mlのアセトニトリルに溶解し東ソー(株)TSK-GEL ODS-80TMカラムを用いて、アセトニトリル/水=6/4の溶媒にて波長254nmでHPLC分析して求めた。

(3) 極限粘度：ポリマーを塩化メチレンに溶解し20℃の温度で測定した。

(4) ガラス転移温度(Tg)：デュポン社製910型DSCにより測定した。

(5) フィルムのb値：ポリマー溶液をガラス板上にキャストイングして得た厚み200μmのフィルムを日立U-3000分光光度計を用いて測定した。

【0061】

【実施例1】

温度計、攪拌機、還流冷却器付き反応器にイオン交換水190500部、25%水酸化ナトリウム水溶液105400部を入れ、前記HPLC分析でフルオレン-9-オンの含有量が2.1ppmである9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレン(以下“ビスクレゾールフルオレン”と略称することがある)43560部、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(以下“ビスフェノールA”と略称することがある)11260部およびハイドロサルファイト110部を溶解した後、2時間以内に塩化メチレン178400部を加えた後攪拌下15~25℃でホスゲン22810部を60分要して吹き込んだ。ホスゲン吹き込み終了後、p-tert-ブチルフェノール222.2部を塩化メチレン3300部に溶解した溶液および25%水酸化ナトリウム水溶液13200部を加え、乳化後、トリエチルアミン40部を加えて28~33℃で1時間攪拌して反応を終了した。反応終了後、生成物を塩化メチレンで希釈して水洗したのち塩酸酸性にして水洗し、水相の導電率がイオン交換水と殆ど同じになったところで、塩化メチレン相を濃縮、脱水してポリカーボネート濃度が20%の溶液を得た。この溶液から溶媒を除去して得たポリカーボネートはビスクレゾールフルオレンとビスフェノールAとの構成単位の比がモル比で70:30であった(ポリマー収率97%)。またこのポリマーの極限粘度は0.675、Tgは227℃であった。得られたポリマー中に含まれるフルオレン-9-オンの含有量は2.3ppmであった。このポリカーボネート溶液を20℃でTダイより移動しているステンレス板上に流延し、徐々に温度を上げながら塩化メチレン

を蒸発し、ステンレス板より剥離して更に加熱して塩化メチレンを除去して $200\mu\text{m}$ の厚みのフィルムを得た。キャストリング製膜性は良好で、このフィルムの b 値は 0.6 であった。

【0062】

〔実施例2〕

実施例1のビスクレゾールフルオレンの使用量を 37200 部、ビスフェノールAの使用量を 15000 部とする以外は実施例1と同様にして、ビスクレゾールフルオレンとビスフェノールAとの構成単位の比がモル比で $60:40$ であるポリマー 20% 溶液を得た(ポリマー収率 98%)。このポリマーの極限粘度は 0.709 、 T_g は 218°C であった。得られたポリマー中に含まれるフルオレン-9-オンの含有量は 2.1ppm であった。このポリカーボネート溶液を実施例1と同様にして $200\mu\text{m}$ の厚みのフィルムを得た。キャストリング製膜性は良好で、このフィルムの b 値は 0.5 であった。

【0063】

〔実施例3〕

実施例1のビスフェノールAの代わりに、 α, α' -ビス(4-ヒドロキシフェニル)- m -ジイソプロピルベンゼン(以下“ビスフェノールM”と略称することがある) 17089 重量部用いる以外は実施例1と同様にして、ビスクレゾールフルオレンとビスフェノールMとの構成単位の比がモル比で $70:30$ であるポリマー 20% 溶液を得た(ポリマー収率 97%)。このポリマーの極限粘度は 0.671 、 T_g は 209°C であった。得られたポリマー中に含まれるフルオレン-9-オンの含有量は 2.4ppm であった。このポリカーボネート溶液を実施例1と同様にして $200\mu\text{m}$ の厚みのフィルムを得た。キャストリング製膜性は良好で、このフィルムの b 値は 0.6 であった。

【0064】

〔比較例1〕

実施例1においてビスクレゾールフルオレンとビスフェノールAとハイドロサルファイトを溶解した後、2時間半以上経過してから塩化メチレンを加えた以外は実施例1と同様にして 20% のポリカーボネート溶液(ポリマー収率 94%)を得た。このポリマーの極限粘度は 0.669 、 T_g は 223°C であった。また得られたポリマー中に含まれるフルオレン-9-オンの含有量は 34ppm であった。このポリカーボネート溶液を実施例1と同様にして $200\mu\text{m}$ の厚みのフィルムを得た。このフィルムの b 値は 1.6 であった。

【0065】

〔比較例2〕

実施例3において、ビスクレゾールフルオレンとビスフェノールMとハイドロサルファイトを溶解した後、2時間半以上経過してから塩化メチレンを加えた以外は実施例3と同様にして 20% のポリカーボネート溶液(ポリマー収率 95%)を得た。このポリマーの極限粘度は 0.668 、 T_g は 209°C であった。また得られたポリマー中に含まれるフルオレン-9-オンの含有量は 41ppm であった。このポリカーボネート溶液を実施例3と同様にして $200\mu\text{m}$ の厚みのフィルムを得た。このフィルムの b 値は 1.9 であった。

【0066】

〔比較例3〕

実施例1と同様な反応装置を用いて、フルオレン-9-オンの含有量が 35ppm であるビスクレゾールフルオレンを用いる以外は実施例1と同様にして 20% のポリカーボネート溶液(ポリマー収率 95%)を得た。このポリマーの極限粘度は 0.674 、 T_g は 226°C であった。また得られたポリマー中に含まれるフルオレン-9-オンの含有量は 67ppm であった。このポリカーボネート溶液を実施例1と同様にして $200\mu\text{m}$ の厚みのフィルムを得た。このフィルムの b 値は 2.2 であった。

【0067】

【表1】

	BCF		BPA		BPM		Tg ℃	η —	BCF のフルレン-9-オン 含有量		共重合体のフルレン-9-オン 含有量		フィルム b 値
	mol%		mol%		mol%				ppm		ppm		
実施例 1	70		30		0		227	0.675		2.1		2.3	0.6
実施例 2	60		40		0		218	0.709		2.1		2.1	0.5
実施例 3	70		0		30		209	0.671		2.1		2.4	0.6
比較例 1	70		30		0		223	0.669		2.1		34.0	1.6
比較例 2	70		0		30		209	0.668		2.1		41.0	1.9
比較例 3	70		30		0		226	0.674		35.0		67.0	2.2

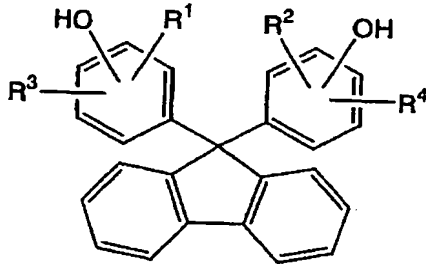
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 良好な耐熱性および複屈折を有する初期色相の改善されたフルオレン構造を有するポリカーボネート樹脂を提供する。

【解決手段】 全芳香族ジヒドロキシ成分の 5～95 モル%が下記一般式 [1]、

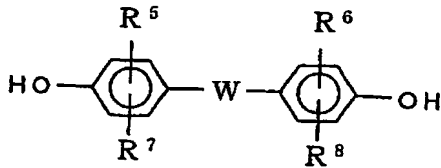
【化 1】



[1]

【式中、 $R^1 \sim R^4$ は夫々独立して水素原子、炭素原子数 1～9 の芳香族基を含んでもよい炭化水素基、またはハロゲン原子である。】で表されるフルオレン系ビスフェノール、95～5 モル%が下記一般式 [2]

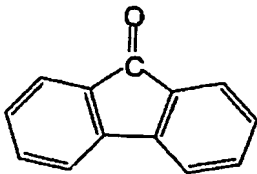
【化 2】



[2]

【式中、 $R^5 \sim R^8$ は夫々独立して水素原子、炭素原子数 1～9 の芳香族基を含んでもよい炭化水素基又はハロゲン原子であり、W は単結合、炭素原子数 1～20 の芳香族基を含んでもよい炭化水素基、O、S、SO、SO₂、CO 又は COO 基である。】で表される芳香族ジヒドロキシ成分からなるポリカーボネート共重合体であり、該ポリカーボネート共重合体に含まれる下記一般式 [3] で表されるフルオレン-9-オンが 30 ppm 以下である事を特徴とするポリカーボネート共重合体。

【化 3】



[3]

【選択図】 なし

特願 2003-321150

出 願 人 履 歷 情 報

識別番号

[000215888]

1. 変更年月日

[変更理由]

住 所

氏 名

1990年 8月28日

新規登録

東京都港区西新橋1丁目6番21号

帝人化成株式会社

2. 変更年月日

[変更理由]

住 所

氏 名

1995年 6月19日

住所変更

東京都千代田区内幸町1丁目2番2号、

帝人化成株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.